Journal of Water and Soil
https://jsw.um.ac.ir

CC BY

Research Article
Vol. 36, No. 6, Feb.-Mar., 2023, p. 761-771

Evaluation of Zn[Mn]-Al LDHs as Matrices for Release of B, Zn and Mn in A Simulated Soil Solution

H. Hatami[1]*, A. Fotovat[2]

Received: 31-10-2021
Revised: 13-12-2021
Accepted: 18-12-2022
Available Online: 22-02-2023

How to cite this article:
Hatami, H., & Fotovat, A. (2023). Evaluation of Zn[Mn]-Al LDHs as Matrices for Release of B, Zn and Mn in A Simulated Soil Solution. *Journal of Water and Soil 36*(6): 761-771. (In Persian with English abstract)
DOI: 10.22067/jsw.2022.73093.1109

Introduction

Boron (B) has a dual effect on living systems, so that the concentration range within which B is changed from a nutrient to a pollutant is rather narrow. Although B plays essential roles in all living organisms, its long-term excessive uptake has adverse effects on either human beings or plants and animals. Furthermore, part of the B that can be used as fertilizer is highly soluble and easily leached into the soil profile leadsing to some problems such as decrease of fertilizer efficiency. Therefore, to improve agricultural productivity through its gradual uptake by plants, the increase of B adsorption in the soil solution is necessary. Many adsorbents have been used for the adsorption of B from aqueous solutions; however, layered double hydroxides (LDHs) have been considered as one of the most effective adsorbents as well as slow releaser fertilizers of inorganic anions such as nitrate, phosphate, etc. The formula of LDHs are typically denoted as [M1-x 2+M x 3+ (OH)2]x+ (An-) x/n .m(H2O), where M2+ and M3+ are divalent and trivalent cations, respectively, the significance of x is the molar ratio of M3+/(M3++ M2+) and An- is the intercalated anion. Although LDH materials are commonly prepared by combining two divalent and trivalent metals, more metals can be introduced in the brucite layer to achieve a large variety of composition and higher adsorption capacity. Stability of LDHs in soil can be affected by numerous factors (e.g. low molecular weight organic acids (LMWOAs)) leading to release of structural cations in addition to interlayer anion. However, there are scarce investigations that have evaluated the potential of ternary LDHs (e.g. Zn–Mn–Al LDH) in desorption of B (as interlayer anion) and release of Zn and Mn (as structural anions) in a simulated soil solution. Therefore, the objectives of this study were, i) to compare the desorption of B capacity of binary LDH (Zn–Al LDH) and ternary LDH (Zn–Mn–Al LDH) in the simulated soil solution, and ii) to investigate the effect of three different electrolytes (potassium nitrate, oxalic acid, and citric acid) on the release of Zn and Mn from synthesized LDHs.

Materials and methods

A modified urea hydrolysis method was employed to synthesize Zn–Al and Mn-substituted Zn–Al LDHs with Zn(+Mn)/Al molar ratio of 2. Herein the contents of Mn with respect to Zn corresponded to 2% and 10% molar ratio. Accordingly, the synthesized materials denoted as Zn–Al, Zn–Mn_1 and Zn–Mn_2 for the samples without Mn, with 2 and 10 mol% Mn with respect to Zn content. For investigation of B desorption at a concentration of 10 mM, 15 mL from equilibrium solutions were substituted with 15 mL of 0.03 M KNO3 and shaken for 240 min. Substitution was repeated four times and A modified urea hydrolysis method was employed to synthesize Zn–Al and Mn-substituted Zn–Al LDHs with Zn (+Mn)/Al molar ratio of 2. Herein the contents of Mn with respect to Zn corresponded to 2% and 10% molar ratio. Accordingly, the synthesized materials denoted as Zn–Al, Zn–Mn1 and Zn–Mn2 for the samples without Mn, with 2 and 10 mol% Mn with respect to Zn content. For investiigatigatingon of B desorption at a concentration of 10 mM, 15 mL from equilibrium solutions were substituted with 15 mL of 0.03 M KNO_3 and shaken for 240 min. Substitution was repeated four times and

1- Assistant Professor, National Salinity Research Center (NSRC), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Yazd, Iran
(*- Corresponding Author Email: h.hatami@areeo.ac.ir)
2- Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

B concentrations in extracts were measured by Azomethine-H method. Furthermore, the supernatant Zn and Mn concentrations were determined by GF-AAS (PG 900). This process was repeated for 1.25 mM oxalic acid and 1.25 mM citric acid to study the effect of these compounds on B desorption as well as release of Zn and Mn. B concentrations in extracts were measured by Azomethine-H method. Furthermore, the supernatant Zn and Mn concentrations were determined by GF-AAS (PG 900). This process was repeated for 1.25 mM oxalic acid and 1.25 mM citric acid to study the effect of these compounds on B desorption as well as release of Zn and Mn.

Results and Discussion

The adsorption and desorption isotherm were carried out to describe the distribution of B between the liquid and adsorbent. The isotherm data of synthesized LDHs were matched with Freundlich model. The values of 1/n in this model were found between 0 and 1 for all LDHs indicating favorable sorption of B on these compounds. The highest adsorption was observed for ternary LDHs (particularly Zn–Mn2) due to their higher specific surface area and also due to the ion exchange mechanism in combination with surface adsorption. However, the results showed that the percentages of B desorption by potassium nitrate, oxalic acid and citric acid were lower for Zn–Mn1 (19.4, 29.1 and 38.2%, respectively) and Zn–Mn2 (18.6, 28.2 and 35.9 %, respectively) than Zn–Al (30.8, 41.2 and 46.2%, respectively). This observation suggests that the type of LDH, B adsorption mechanism and background electrolyte can affect the amount of B desorption. Furthermore, after 4 successive desorption cycles, the concentration of Zn and Mn increased in the supernatants (particularly in organic acid electrolytes) suggesting dissolution mechanism possibility happened for the studied LDHs. Among the background electrolytes, citric acid was the most effective compound in releasing Zn and Mn, followed by oxalic acid and potassium nitrate. A reason for this such observations could be that with respect to chemical structure, citric acid by three carboxyl groups can form more chelate rings compared to oxalic acid, which contain two carboxyl groups. Therefore, it seems that B containing Zn–Mn–Al LDH may have potential to be used as a slow release fertilizer in soils to supply three essential elements, including B, Zn and Mn simultaneously. However, further studies are required to support such a hypothesis.

Keywords: Adsorption-desorption isotherms, Boron, Layered double hydroxides, Organic acids

Journal of Water and Soil
https://jsw.um.ac.ir

مقاله پژوهشی

جلد ۳۶، شماره ۶، بهمن-اسفند ۱۴۰۱، ص. ۷۷۱-۷۶۱

امکان‌سنجی کاربرد Zn[Mn]-Al LDHs به عنوان ماتریکسی برای رهاسازی B، Zn و Mn در محیط شبیه‌سازی شده محلول خاک

حدیث حاتمی[1*]- امیر فتوت[2]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۰۹
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۲۷

چکیده

این پژوهش با هدف بررسی تاثیر نوع هیدروکسید مضاعف لایه‌ای (LDH) و نوع محلول زمینه بر واجذب B در محیط شبیه‌سازی شده محلول خاک و نیز رهاسازی کاتیون‌های ساختاری (Zn و Mn) در این محیط انجام شد. بدین منظور ابتدا هم‌دماهای جذب B در محلول ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم حاوی غلظت‌های ۰/۲۵ تا ۱۰ میلی‌مولار B برای سه ترکیب Zn-Al LDH، Zn–Mn1–Al LDH (Mn/Zn برابر با ۰/۰۲ نسبت مولی) و Zn–Mn_2–Al LDH (Mn/Zn برابر با ۰/۱ نسبت مولی) (به اختصار به‌ترتیب Zn-Al، Zn–Mn_1 و Zn–Mn_2) بررسی شد. سپس واجذب B از این ترکیبات در بیش‌ترین غلظت و تحت تاثیر محلول‌های ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، ۱/۲۵ میلی‌مولار اسید اگزالیک و ۱/۲۵ میلی‌مولار اسید سیتریک اندازه‌گیری شد. همچنین غلظت کاتیون‌های Zn و Mn در محلول واجذب تعیین گردید. بر اساس نتایج، داده‌های جذب و واجذب B در تمام LDHs برازش خوبی با معادله فرندلیچ نشان دادند. علاوه‌براین، تاثیر کاربرد LDHs سه‌تایی بر میزان جذب و واجذب B معنی‌دار بود. بدین صورت که Zn–Mn_1 و Zn–Mn_2 در مقایسه با Zn-Al دارای جذب بیشتر (۰/۵۷-۰/۴۶ میلی‌مول بر گرم) و واجذب کمتری در هر سه محلول زمینه (۳۸/۲-۱۸/۶ درصد) بودند. این امر می‌تواند به متفاوت بودن مکانیسم جذب B در LDHs سنتز شده نسبت داده شود. اسیدهای آلی به دلیل ایجاد کی‌لیت با کاتیون-های ساختاری LDHs و افزایش احتمال انحلال آن، سبب افزایش واجذب B و همچنین رهاسازی Zn و Mn در مقایسه با نیترات پتاسیم گردید. با توجه به رهاسازی آهسته B و همچنین Zn و Mn در شرایط شبیه‌سازی شده محلول خاک، ممکن است LDHs قادر به تامین این سه عنصر غذایی برای گیاهان باشند که بررسی آن نیازمند مطالعه در شرایط واقعی خاک و در حضور گیاه می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اسیدهای آلی، ایزوترم‌های جذب-واجذب، بور، هیدروکسید مضاعف لایه‌ای

مقدمه

بور (B) به عنوان یکی از عناصر کم‌مصرف مورد نیاز گیاه دارای اثراتی دوگانه بر موجودات زنده می‌باشد. بدین معنی که به‌رغم نقش های مهم و متعدد این عنصر در فرایند رشد گیاه (مانند متابولیسم کربوهیدارت‌ها، انتقال قندها و فعالیت هورومون‌ها)، به علت نزدیکی محدوده کمبود و بیش‌بود عنصر B، این عنصر غذایی به سرعت از یک عنصر ضروری به سمی تبدیل شده و موجب بروز اثرات سویی بر گیاهان، حیوانات و انسان‌ها می‌گردد (Cao and Guo, 2013). علاوه بر این، با توجه به حلالیت بالای کودهای حاوی B، بخشی از کود مصرفی به دلیل آب‌شویی از دسترس گیاه خارج می‌شود که این امر سبب کاهش کارایی مصرف کود، بروز مشکلات زیست محیطی و افزایش شوری خاک می‌شود. بنابراین، در چنین شرایطی مدیریت

۱- استادیار پژوهشی، مرکز ملی تحقیقات شوری، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، یزد، ایران
(*- نویسنده مسئول: (Email: h.hatami@areeo.ac.ir
۲- استاد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

DOI: 10.22067/jsw.2022.73093.1109

استفاده از کودهای حاوی B دارای اهمیت دوچندان خواهد بود. یکی از راه‌کارهای پیشنهادی برای کاهش چنین مشکلاتی تامین آهسته و یا کنترل شده B در سیستم خاک با هدف کاهش آب‌شویی و یا افزایش جذب توسط گیاه می‌باشد. با توجه به ویژگی‌های ساختاری و نتایج تحقیقات منتشر شده به نظر می‌رسد که هیدروکسیدهای مضاعف لایه‌ای و یا به اختصار LDHs[1] از جمله ترکیبات مناسب جهت کاربرد در این زمینه محسوب شوند.

LDHs گروهی از ترکیبات غیرسیلیکاتی دارای صفحات شبه بروسایت ($Mg(OH)_2$) با بار مثبت هستند که در آن کاتیون دو ظرفیتی در هشت وجهی توسط گروه‌های هیدروکسیل هم‌آرایی شده است. جانشینی هم‌شکل در این ورقه توسط کاتیون سه ظرفیتی انجام می‌شود و بار مثبت ایجاد شده با ورود آنیون بین‌لایه‌ای خنثی می‌گردد (Goh *et al*., 2008). بر این اساس فرمول عمومی LDHs را می توان به‌صورت زیر تعریف کرد:

$$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}]^{x-}.zH_2O$$

در این فرمول، M^{2+} و M^{3+} بیانگر کاتیون‌های دو ظرفیتی (کلسیم، منیزیم، روی و غیره) و سه ظرفیتی (آهن، آلومینیوم و غیره) می‌باشند و A^{n-} آنیون بین لایه‌ای با n بار منفی است. X نیز عبارتست از نسبت $(M^{2+}+M^{3+})/M^{3+}$. با توجه به فرمول ساختاری مشخص است که می‌توان با تغییر نوع و نسبت کاتیون دو و سه ظرفیتی و همچنین نوع آنیون بین لایه‌ای طیف وسیعی از LDHs با ویژگی‌های جذبی متفاوت سنتز نمود. علاوه بر این برخی مطالعات گزارش کرده‌اند که امکان ساخت LDHs با بیش از دو کاتیون دو و سه ظرفیتی (عمدتا سه کاتیون که LDHs سه‌تایی[2] نامیده می‌شوند) نیز وجود دارد (Chitrakar *et al*., 2010). این امکان افزون بر افزایش تنوع LDHs ساخته شده، بر اساس نتایج برخی تحقیقات موجب بهبود ظرفیت جذب LDHs سه‌تایی در مقایسه با دوتایی نیز شده است. به عنوان مثال، بهارالی و دکا (Bharali and Deca, 2017) نشان دادند که حضور کاتیون Cu^{2+} در ساختار Mg–Cu–Al LDH موجب افزایش جذب آلاینده‌های آلی آنیونی در مقایسه با ترکیب Mg–Al LDH گریده است. از این رو به نظر می‌رسد که ساخت LDHs سه‌تایی یکی از راه‌کارهای افزایش ظرفیت جذب این دسته از ترکیبات سنتزی می‌باشد.

به طور کلی بخش وسیعی از تحقیقات انجام شده در زمینه کاربرد LDHs در حوزه زیست‌محیطی مربوط به جذب و یا حذف آنیون‌ها (آلی و یا معدنی) از سیستم‌های آبی توسط این ترکیبات می‌باشد. در این حوزه مطالعات بسیاری نیز حاکی از جذب B توسط Zn-Al LDH (López-Rayo *et al*., 2017; Jiang *et al*., 2007)، Mg-Al LDH (Guo y *et al*., 2013; Ay *et al*., 2011) و Ca-Al LDH (Ay *et al*., 2007) می‌باشد. با این وجود مطالعاتی وجود دارد که نشان می‌دهد LDHs قادر به رهاسازی آهسته آنیون بین لایه‌ای جذب شده (مانند فسفات) هم در محیط آبی (Hatami *et al*., 2018; Novillo *et al*., 2014; Woo *et al*., 2011) و هم در سیستم خاک (Benício *et al*., 2017; Everaert Azimzadeh *et al*., 2021 ; *et al*., 2016; Hatami *et al*., 2021) می‌باشند. به عبارت دیگر این ترکیبات علاوه بر جذب آنیون، قادر به واجذب تدریجی آن نیز بوده و به همین دلیل از LDHs به عنوان نسل جدیدی از کودهای کندرها[3] نام برده می‌شود. در این زمینه مطالعاتی نیز در ارتباط با رهاسازی B از LDHs صورت گرفته است (Castro *et al*., 2018 ; Songkhum *et al*., 2018;).

علاوه بر آنیون بین لایه‌ای، خروج و رهاسازی کاتیون Zn در کاربرد خاکی ترکیب Mg-Zn-Al LDH توسط لوپز–رایو و همکاران (López-Rayo *et al*., 2017) گزارش شده است. همچنین در مطالعه‌ای دیگر حاتمی و همکاران (Hatami *et al*., 2021) نشان دادند افزودن Zn-Al LDH به یک خاک آهکی علاوه بر تامین تدریجی P، در تامین Zn مورد نیاز گیاه ذرت نیز نقش‌آفرین بود. نتایج این مطالعات پیشنهاد دهنده این نکته است که با توجه به پیچیده بودن محیط خاک و حضور برخی ترکیبات در خاک، احتمالا LDHs تحت تاثیر مکانیسم حلالیت قرار می‌گیرند و به همین دلیل بخشی از کاتیون‌های ساختاری آزاد می‌شود. اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم یا به اصطلاح LMWOAs[4] یکی از فاکتورهایی است که می‌توانند پایداری LDHs را در سیستم خاک تحت تاثیر قرار دهد. این ترکیبات توسط میکروارگانیسم‌های خاک، ریشه گیاهان و همچنین در طی تجزیه مواد آلی خاک تولید می‌شوند و به صورت طبیعی در خاک یافت می‌شوند (Essington, 2004). بنابراین با توجه به مطالب عنوان شده این سوال مطرح می‌شود که در صورت کاربرد LDH سه تایی مانند Zn-Mn-Al LDH که دارای دو عنصر غذایی کم‌مصرف مورد نیاز گیاه در ترکیب ساختاری خود می‌باشد، نحوه رفتار این ترکیب در آزادسازی این عناصر تحت تاثیر قدرت یونی محلول خاک و اسیدهای آلی چگونه است. با توجه به این‌که نتایج مطالعه قبلی حاکی از موفقیت Zn–Mn–Al LDH در جذب B در محیط شبیه-سازی شده محلول خاک بود (Hatami *et al*., 2020) و از طرف دیگر از آن‌جایی که مطالعات محدودی درباره آزادسازی B جذب شده توسط LDHs در شرایط شبیه‌سازی شده و یا واقعی خاک صورت

1- Layered Double Hydroxides
2- Ternary LDHs
3- Slow (Controlled) release fertilizer
4- Low molecular weight organic acids

گرفته است بنابراین، مطالعه‌ای جامع در این زمینه ضروری است. در این راستا پژوهش حاضر با هدف بررسی تاثیر سه ترکیب Zn-Al LDH، Zn–Mn$_1$–Al LDH (Mn/Zn برابر با ۲ درصد نسبت مولی) و Zn–Mn$_2$–Al LDH (Mn/Zn برابر با ۱۰ درصد نسبت مولی) در آزادسازی B و کاتیون‌های ساختاری (Zn و Mn) در محیط شبیه-سازی شده محلول خاک و تحت تاثیر اسیدهای آلی اگزالیک و سیتریک انجام شد.

مواد و روش‌ها

برای ساخت سه ترکیب Zn-Al LDH، Zn–Mn$_1$–Al LDH (Mn/Zn برابر با ۰/۰۲ نسبت مولی) و Zn–Mn$_2$–Al LDH (Mn/Zn برابر با ۰/۱ نسبت مولی) با آنیون بین لایه‌ای نیترات و نسبت کاتیون دو به سه ظرفیتی ۲ به ۱ از روش هیدرولیز اوره[1] استفاده شد (Inayat *et al*., 2011). مراحل کلی سنتز هر یک از ترکیبات به این صورت بود که پس از حل شدن نمک‌های نیترات آلومنیوم (۰/۱۶۵ مولار)، نیترات روی و نیترات منگنز (بسته به نوع LDH: ۰/۳۳۵ مولار نیترات روی و یا ۰/۳۳۵ مولار نیترات روی + نیترات منگنز) در محلول یک مولار نیترات آمونیوم، به این محلول اوره با غلظت ۱/۶۵ مولار اضافه شد. سپس این محلول در دمای ۹۰ درجه سلسیوس و در شرایط هم زدن دائم به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. رسوبات سفید تشکیل شده پس از چندین بار شست و شو با آب مقطر، در آون در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند. در نهایت رسوبات خشک شده در هاون خرد شدند و ذرات عبور داده شده از الک مش ۵۰ در آزمایش مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین ساختار بلوری و گروه‌های عاملی سه ترکیب Zn-Al LDH، Zn–Mn$_1$–Al LDH و Zn–Mn$_2$–Al LDH سنتز شده که به ترتیب به اختصار Zn-Al، Zn–Mn$_1$ و Zn–Mn$_2$ نامگذاری شدند توسط آنالیزهای XRD[2] و FTIR[3] مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در مطالعه قبلی (Hatami *et al*., 2020) گزارش شده است.

پس از حصول اطمینان از سنتز موفقیت‌آمیز این ترکیبات، به منظور مقایسه ترکیبات Zn-Al، Zn–Mn$_1$ و Zn–Mn$_2$ در جذب و واجذب B، هم‌دماهای جذب و واجذب این ترکیبات در محیط شبیه-سازی شده محلول خاک مورد مطالعه قرار گرفت. برای بررسی هم-دماهای جذب ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم حاوی غلظت‌های ۰/۲۵ تا ۱۰ میلی‌مولار B از منبع H_3BO_3 در pH = ۷ به ۱۰۰ میلی‌گرم جاذب افزوده شد و بعد از تکان دادن به مدت ۲۴۰ دقیقه (معادل با زمان تعادل به دست آمده در مطالعه سینتیک جذب B توسط این ترکیبات (Hatami *et al*., 2020) در ۲۰۰ دور در دقیقه و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت B باقی‌مانده در محیط با استفاده از روش Azomethine-H تعیین گردید (López-Rayo *et al*., 2017). از کسر غلظت اولیه و غلظت باقی‌مانده، مقدار جذب B توسط هر یک از ترکیبات مورد مطالعه محاسبه شد. داده‌های به دست آمده توسط مدل‌های لانگ‌مویر و فرندلیچ برازش داده شد. فرم ریاضی این معادلات و پارامترهای آن‌ها در جدول ۱ نمایش داده شده است. لازم به ذکر است که انتخاب بهترین مدل برازش داده شده با توجه به ضریب تعیین (R^2) و ریشه دوم میانگین مربعات خطا (RMSE[4]) انجام شد که فرمول محاسبه RMSE در ذیل آورده شده است (Zhang and Selim, 2005):

$$RMSE=[(\Sigma(q_t-q_t^*))^2/(n-p)]^{0.5}$$

در این معادله q_t و q_t^* به‌ترتیب مقدار B اندازه‌گیری شده و برآورد شده در زمان t، n تعداد اندازه‌گیری‌ها و p تعداد پارامترهای برازش شده می‌باشند.

به منظور بررسی هم‌دماهای واجذب، محلول با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌مولار B مورد استفاده قرار گرفت. به این صورت که بعد از جذب B در این محلول، ۱۵ میلی‌لیتر از محلول رویی پس از سانتریفوژ شدن، خارج و به جای آن ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم به نمونه اضافه شد. این نمونه مجدداً به مدت ۲۴۰ دقیقه تکان داده شد و سانتریفوژ گردید. مراحل سانتریفوژ و جایگزینی محلول خارج شده با نیترات پتاسیم در مجموع ۴ مرتبه انجام شد و در هر چرخه غلظت B جذب شده و تعادلی تعیین گردید. علاوه‌بر غلظت B، غلظت فلزات Zn و Mn نیز توسط روش جذب اتمی (PG 900) اندازه‌گیری شد. به جهت بررسی تاثیر اسیدهای آلی اگزالیک و سیتریک بر میزان واجذب B، Zn و Mn تمام مراحل فوق در شرایط مشابه انجام شد با این تفاوت که در هر چرخه از ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۱/۲۵ میلی‌مولار اسید اگزالیک (و یا اسید سیتریک) به جای نیترات پتاسیم استفاده شد. در این نمونه‌ها نیز غلظت B و غلظت فلزات Zn و Mn مطابق روش‌های ذکر شده اندازه‌گیری شد. داده‌های حاصل از واجذب توسط مدل‌های لانگ‌مویر و فرندلیچ (جدول ۱) برازش داده شدند و ضرایب مورد نظر تعیین گردید. همچنین نرم‌افزار Excel 2016 برای رسم نمودارها مورد استفاده قرار گرفت.

1- Urea hydrolysis
2- X-Ray Diffraction
3- Fourier Transform Infrared spectroscopy
4- Root mean squared error

جدول ۱- فرم ریاضی و پارامترهای معادلات لانگ‌میور و فرندلیچ

Table 1- Mathematical forms and parameters of the Langmuir and Freundlich equations

معادلات **Equations**	فرم ریاضی معادلات **Mathematical forms of equations**	پارامترهای معادلات **Parameters of equations**
لانگ‌میور (Langmuir)	$Log(q_e) = log(k_F) + 1/n\ log(C_e)$	q_e و C_e به‌ترتیب مقدار B جذب شده در واحد جرم جاذب و غلظت تعادلی B (q_e and C_e the amounts of B adsorbed per unit mass of adsorbent and equilibrium concentration of B, respectively)
فرندلیچ (Freundlich)	$C_e/q_e = C_e/b + 1/(k_L \times b)$	k_L، k_F و 1/n ثابت‌های معادلات، b حداکثر ظرفیت جذب (k_L, k_F and 1/n equations constants, b maximum adsorption capacity)

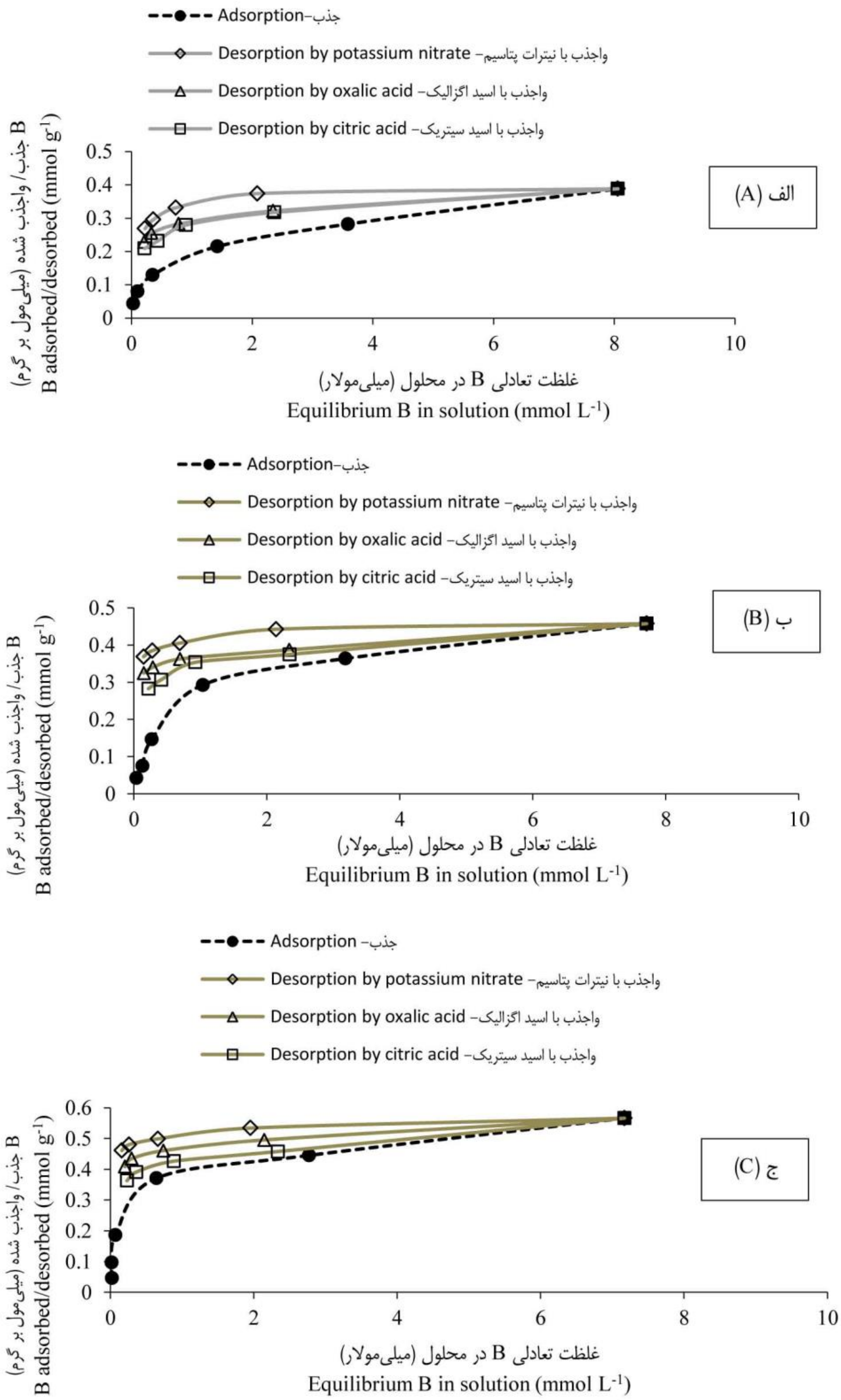
نتایج و بحث

هم‌دمای جذب توصیف کننده مقدار جذب یک ماده توسط یک جاذب در دمای ثابت است. در پژوهش حاضر این پارامتر بـرای B در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم و در غلظت اولیه‌های ۰/۲۵ تا ۱۰ میلی‌مولار در pH = ۷ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد کـه مقـدار جـذب در Zn-Al، $Zn–Mn_1$ و $Zn–Mn_2$ با افزایش غلظت B افزایش یافته و به ترتیب بـه (۰/۰۳±) ۰/۳۹، (۰/۰۴±) ۰/۴۶ و (۰/۰۳±) ۰/۵۷ میلـی‌مـول بـر گرم رسید (شکل ۱). اما درصد جذب با افزایش غلظت بـه ترتیـب در Zn-Al، $Zn–Mn_1$ و $Zn–Mn_2$ از ۸۶/۷، ۸۴/۸ و ۹۱ درصـــد بـــه ۱۹/۴، ۲۲/۹ و ۲۸/۳ درصد کاهش یافت که احتمالا به دلیـل کـاهش یا اشباع شدن مکان‌های جذبی است که منجر به کاهش تمایل جذب در غلظت‌های بالا می‌گردد. علاوه‌بر این، همان‌گونه که نتـایج نشـان می‌دهد LDHs سه‌تایی (به ویـژه $Zn–Mn_2$) در مقایسه بـا Zn-Al قادر به جذب B بیشتری در محیط بازسازی شده محلول خاک بودنـد که دلایل آن در مطالعه قبلی (Hatami *et al.*, 2020) بزرگ‌تر بودن سطح ویژه (به‌ترتیب ۱۰/۱، ۱۱/۳ و ۲۱/۲ متر مربع بـر گـرم در Zn-Al، $Zn–Mn_1$ و $Zn–Mn_2$) و همچنین وقوع همزمـان دو مکانسـیم تبادل یونی و جذب سطحی (به دلیل کاهش *d*003 در الگـوی XRD این ترکیبات پس از جذب B) در LDHs سه‌تایی عنوان شـده اسـت. همچنین این محققین بر اساس نتایج XRD بیان کردند کـه احتمـال وقوع مکانیسم تبادل یونی در ترکیب Zn-Al انـدک بـوده (بـه دلیـل عدم تغییر *d*003 در الگوی XRD ایـن ترکیـب پـس از جـذب B) و جذب سطحی مکانیسم غالب این ترکیب می‌باشد. بنـابراین، بـه نظـر می‌رسد که سنتز LDHs سه‌تایی می‌تواند از جمله راه‌کارهای افزایش ظرفیت جذب این ترکیبات محسوب شود.

نتایج برازش داده‌های هم‌دمای جذب B با مدل‌های لانگ‌میور و فرندلیچ برای هر سه ترکیب مورد مطالعه در جدول ۲ نشان داده شده است. مقادیر بالای R^2 و پایین RMSE نشـان‌دهنـده بـرازش خـوب داده‌های جذب به معادله فرندلیچ بود که بیـانگر جـذب B در سـطوح ناهمگن LDHs اسـت. ضـریب 1/n در مـدل فرنـدلیچ نشـان‌دهنـده قدرت جذب می‌باشـد و چنانچـه 1 > 1/n > 0 باشـد بیـانگر شـرایط مطلوب فرآیند جذب است (Delazare *et al.*, 2014; Jiang *et al.*, 2007). در این پـژوهش مقـادیر 1/n بـرای LDHs بـین ۰/۳۸۷ تـا ۰/۴۳۲ برآورد گردید (جدول ۲) لـذا، شـرایط جـذب B مطلـوب بـوده است. برازش داده‌های جـذب B بـه معادلـه فرنـدلیچ توسـط فریـرا و همکاران (Ferreira *et al.*, 2006) کاماا و همکاران (Kameda *et al.*, 2015) گائو و همکاران (Gao *et al.*, 2017) نیز گـزارش شـده است.

واجذب B از LDHs ساخته شده در محلول ۰/۰۳ مـولار نیتـرات پتاسیم، ۱/۲۵ میلی‌مـولار اسـید اگزالیـک و ۱/۲۵ میلـی‌مـولار اسـید سیتریک حاوی غلظت ۱۰ میلی‌مولار B، به تفکیک در شکل ۱ نشان داده شده است. درصـد واجـذب B در Zn-Al، $Zn-Mn_1$ و $Zn-Mn_2$ پس از ۴ چرخه واجذب به‌ترتیـب ۳۰/۸، ۱۹/۴ و ۱۸/۶ بـرای نیتـرات پتاسـیم، ۴۱/۲، ۲۹/۱ و ۲۸/۲ بـرای اسـید اگزالیـک و ۴۶/۲، ۳۸/۲ و ۳۵/۹ برای اسید سیتریک تعیین شد. این نتایج نشـان داد کـه درصـد واجذب در LDHs مورد مطالعه بسته به دو یا سـه تـایی بـودن آن و همچنین نوع محلول زمینه متفاوت است. با توجه بـه ایـن‌کـه نتـایج آنالیز XRD نمونه‌ها پس از جذب B در مطالعـه قبلـی (Hatami *et al.*, 2020) حاکی از کـاهش درجـه بلـوری در ترکیبـات $Zn-Mn_1$ و $Zn-Mn_2$ بود (به دلیل وقوع مکانیسم تبادل یونی) انتظار می‌رفت که این دو ترکیب درصد واجذب B بیشتری نسبت به Zn-Al که پایداری درجه بلوری خود را حفظ کرده بود (به دلیـل وقـوع مکانیسـم جـذب سطحی) نشان دهند. اما برخلاف انتظار، Zn-Al دارای درصد واجذب بیشتری در هر سه محلول زمینه بود. این نتیجه نشـان مـی‌دهـد کـه واجذب B در LDHs به نوع مکانیسـم جـذب B و یـا مکـان حضـور آنیـون بسـتگی دارد (Goh *et al.*, 2010) و واجـذب از مکـان‌هـای سطحی سهل‌تر از فضای بین لایه‌ای صورت می‌گیرد.

همچنین نتایج پژوهش حاضر نشان داد که نوع محلول زمینه نیز در میزان B واجذب شده اثرگذار بوده است، به نحوی که در هـر سـه ترکیب توالی میزان واجذب به صورت نیترات پتاسیم < اسید اگزالیک < اسید سیتریک بود.



شکل ۱- هم‌دماهای جذب و واجذب B در (الف) Zn-Al، (ب) $Zn–Mn_1$، (ج) $Zn–Mn_2$ (قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، pH = ۷، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، زمان تکان دادن ۲۴۰ دقیقه)

Figure 1- Equilibrium adsorption–desorption isotherms of B on (A) Zn-Al, (B) $Zn–Mn_1$ and (C) $Zn–Mn_2$ (I = 0.03 mol L^{-1} KNO_3, pH = 7, t = 25 °C, shaking time = 240 min)

جدول ۲- مقادیر پارامترهای معادلات فرندلیچ و لانگ‌مویر برای هم‌دمای جذب و واجذب B در LDHs مورد مطالعه

Table 2- The parameters of Freundlich and Langmuir isotherms for absorption and desorption of B by the LDHs

LDH	لانگ‌مویر Langmuir				فرندلیچ Freundlich			
	RMSE	R^2	B (mmol g^{-1})	K_L (Lmmol^{-1})	RMSE	R^2	1/n	K_F (mmol$^{(1-1/n)}$ g^{-1} $L^{1/n}$)
جذب Adsorption								
Zn-Al	1.365	0.97	0.40	1.31	0.034	0.99	0.387	0.47
Zn-Mn_1-Al	0.904	0.99	0.43	1.33	0.053	0.98	0.432	0.49
Zn-Mn_2-Al	0.602	0.99	0.55	1.78	0.059	0.98	0.426	0.56
واجذب در نیترات پتاسیم Desorption by potassium nitrate								
Zn-Al	0.038	0.99	0.39	8.37	0.024	0.91	0.103	0.62
Zn-Mn_1-Al	9.837	0.99	0.46	14.92	0.007	0.97	0.056	0.68
Zn-Mn_2-Al	7.227	0.98	0.57	13.26	0.003	0.99	0.053	0.75
واجذب در اسید اگزالیک Desorption by oxalic acid								
Zn-Al	0.476	0.99	0.40	3.45	0.010	0.99	0.139	0.58
Zn-Mn_1-Al	10.056	0.98	0.46	5.36	0.013	0.96	0.082	0.65
Zn-Mn_2-Al	7.446	0.99	0.58	6.08	0.008	0.98	0.086	0.72
واجذب در اسید سیتریک Desorption by citric acid								
Zn-Al	0.470	0.99	0.40	2.69	0.012	0.99	0.173	0.57
Zn-Mn_1-Al	10.159	0.99	0.47	3.39	0.012	0.98	0.132	0.63
Zn-Mn_2-Al	7.537	0.99	0.58	3.45	0.015	0.97	0.120	0.70

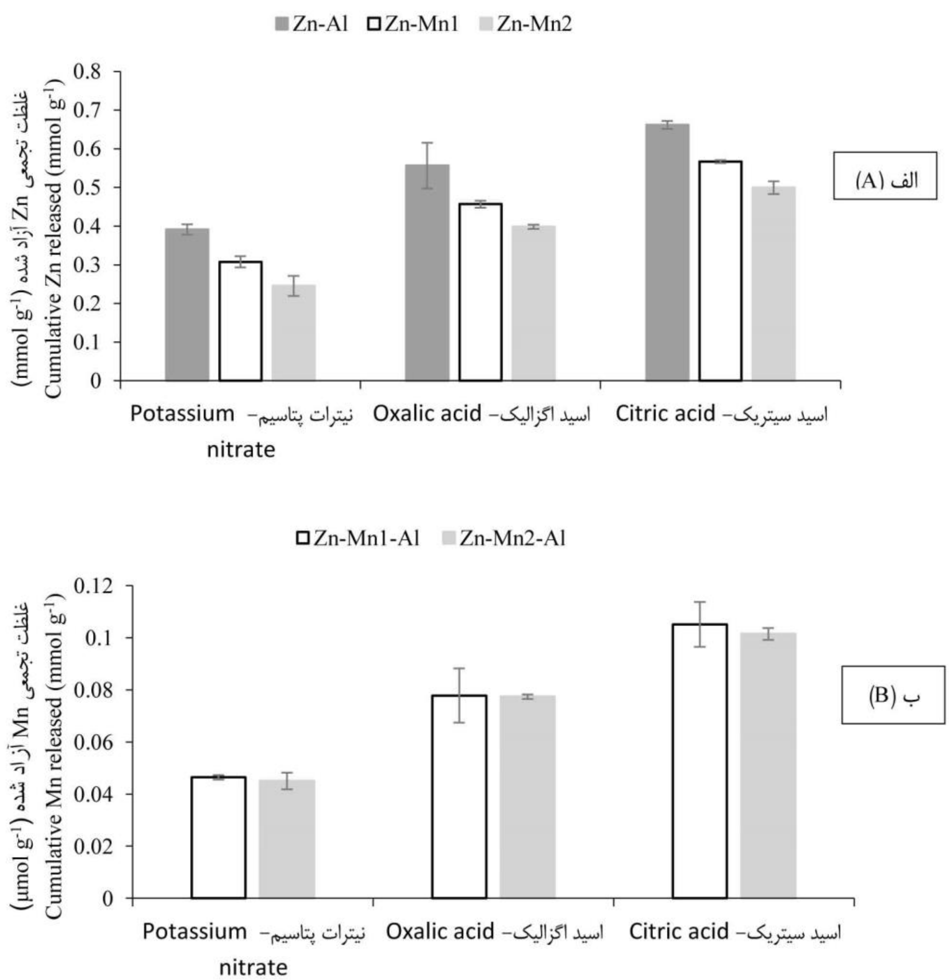
بالاتر بودن مقادیر واجذب در اسید سیتریک می‌تواند به تفاوت ساختار شیمیایی آن با اسید اگزالیک نسبت داده شود (Shafigh *et al.*, 2019). به عبارت دیگر اسید سیتریک با وجود سه گروه عاملی کربوکسیل در مقایسه با اسید اگزالیک که شامل دو گروه عاملی است، قادر به تشکیل کلات‌های بیشتری با کاتیون‌های ساختاری LDHs بوده که این امر خود موجب افزایش احتمال انحلال بخشی از LDHs و در نتیجه واجذب بیشتر B می‌گردد.

متفاوت بودن مقدار واجذب در LDHs با توجه به نوع محلول زمینه در مطالعه چنگ و همکاران (Cheng *et al.*, 2009) نیز گزارش شده است. علاوه‌براین، وقوع مکانیسم انحلال در LDHs سنتز شده از دیگر دلایلی است که می‌تواند در واجذب B در این پژوهش اثرگذار باشد. در این زمینه حضور غلظت‌های قابل اندازه گیری از کاتیون‌های ساختاری (Zn و Mn) در محلول‌های واجذب می‌تواند تاییدی بر انحلال این ترکیبات باشد که در ادامه به این موضوع پرداخته خواهد شد.

مشابه با نتایج جذب، بررسی هم‌دمای واجذب B نشان داد که معادله فرندلیچ به خوبی قادر به برازش داده‌های واجذب در هر سه ترکیب مورد مطالعه بود (جدول ۲). به‌طورکلی نتایج بررسی ۴ چرخه واجذب B از LDHs مورد بررسی نشان داد که رهاسازی B هم در حضور نیترات پتاسیم ۰/۰۳ مولار که معادل با قدرت یونی محلول خاک است و هم در حضور اسیدهای سیتریک و اگزالیک ۱/۲۵ میلی مولار به عنوان دو اسید آلی متداول در محیط خاک، روندی نسبتا آهسته داشت. این روند کند رهاسازی در مطالعه کاسترو و همکاران (Castro *et al.*, 2018) نیز اشاره شده است. این محققین نشان دادند که الگوی رهاسازی B در نمونه Mg-Al-B LDH در طی زمان همواره کندتر از H_3BO_3 بود که گواه بر پایداری LDH در خاک مورد مطالعه بود. در این زمینه نتایج مشابهی نیز برای Zn-Al-B LDH سنتز شده به روش هم‌رسوبی توسط سونگکم و همکاران (Songkhum *et al.*, 2018) گزارش شده است.

به منظور بررسی تاثیر شرایط شبیه‌سازی شده محلول خاک (قدرت یونی و دو اسید آلی متداول) بر رهاسازی احتمالی کاتیون‌های ساختاری Zn و Mn موجود در LDHs مورد مطالعه، غلظت این عناصر در طی چرخه‌های واجذب اندازه‌گیری گردید. بر اساس نتایج به دست آمده مقدار Zn آزاد شده از Zn-Al، Zn-Mn_1 و Zn-Mn_2 به ترتیب در نبود اسیدهای آلی برابر با ۰/۳۶، ۰/۳۸ و ۰/۳۴ میلی‌مول بر گرم، در حضور اسید اگزالیک برابر با ۰/۴۷، ۰/۴۵ و ۰/۴۳ میلی‌مول بر گرم و در حضور اسید سیتریک برابر با ۰/۵۵، ۰/۵۶ و ۰/۵۳ میلی مول بر گرم بود (شکل ۲-الف). همچنین مقادیر رهاسازی Mn در نمونه‌های Zn-Mn_1 و Zn-Mn_2 تحت تاثیر نیترات پتاسیم، اسید اگزالیک و اسید سیتریک به ترتیب برابر با ۰/۰۴، ۰/۰۸ و ۰/۱ میکرومول بر گرم به دست آمد (شکل ۲-ب). بنابراین، رهاسازی Zn و Mn مشخص کرد که احتمالا بخشی از ساختمان LDHs دچار انحلال شده است چرا که کاتیون‌های ساختاری تنها در صورت حل پذیری LDHs می‌توانند در محلول حاصل از واجذب حضور داشته باشند. در مطالعه‌ای لوپز-رایو و همکاران (López-Rayo *et al.*, 2017) رهاسازی Zn از ترکیب Mg-Zn-Fe-LDH را به منظور

تأمین Zn مورد نیاز گیاه جو مورد بررسی قرار دادند. نتایج این تحقیق حاکی از افزایش جذب Zn در گیاه جو به دنبال حلالیت LDH تحت تأثیر ترشحات ریشه و کاهش pH منطقه رایزوسفر ریشه بود. حلالیت LDHs در محیط شبیه‌سازی شده و واقعی خاک و خروج کاتیون‌های ساختاری در مطالعات حلاجنیا و همکاران (Halajnia *et al*., 2016)، شفیق و همکاران (Shafigh *et al*., 2019) و حاتمی همکاران (Hatami *et al*., 2021) نیز تایید و گزارش شده است. مطابق نتایج، نوع محلول زمینه اثر معنی‌داری بر مقادیر Zn و Mn آزاد شده داشته است به نحوی که روند نیترات پتاسیم < اسید اگزالیک < اسید سیتریک برای آن قابل پیشنهاد است اما همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود تغییر در نوع LDH تفاوت چندانی در مقدار Zn و Mn آزاد شده تحت تاثیر هر یک از محلول‌های زمینه ایجاد نکرده است. همان‌گونه که قبلا هم اشاره شد بزرگ‌تر بودن مقادیر رهاسازی Zn و Mn تحت تاثیر اسید سیتریک را می‌توان به حضور سه گروه عاملی کربوکسیل در آن و در نتیجه تشکیل پیوندهای بیشتر مرتبط دانست. موثر بودن اسید سیتریک در رهاسازی Zn از ترکیب Zn-Mg-Fe(III) LDH در مطالعه شفیق و همکاران (Shafigh *et al*., 2019) نیز گزارش شده است. آن‌ها بیان کردند که میزان رهاسازی Zn تحت تاثیر اسید سیتریک، اسید اگزالیک و اسید تارتاریک به ترتیب ۵۲۲، ۱۲۳/۵ و ۹۷/۹ میکرومول بر گرم بود. بنابراین بر اساس نتایج به دست آمده سه ترکیب سنتز شده ماتریکس مناسبی را برای جذب و واجذب B و همچنین رهاسازی دو عنصر غذایی کم‌مصرف (Zn و Mn) در شرایط شبیه‌سازی شده محلول خاک ایجاد کردند با این وجود انجام مطالعاتی در محیط واقعی جهت نتیجه‌گیری دقیق‌تر کاملا ضروری به نظر می‌رسد.



شکل ۲- تاثیر نیترات پتاسیم ۰/۰۳ مولار، اسید اگزالیک ۱/۲۵ میلی‌مولار و اسید سیتریک ۱/۲۵ میلی‌مولار بر رهاسازی Zn (الف) و Mn (ب) از $Zn\text{-}Mn_2$ و $Zn\text{-}Mn_1$

Figure 2- The effects of potassium nitrate, oxalic acid and citric acid on Zn (A) and Mn (B) released from $Zn\text{-}Mn_1$ and $Zn\text{-}Mn_2$

نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش حاضر نشان داد که در شرایط شبیه‌سازی شده محلول خاک نوع LDH علاوه بر جذب B در واجذب آن نیز تاثیرگذار بود. به عبارت دیگر LDHs سه تایی Zn-Mn-Al به دلیل وقوع همزمان مکانیسم‌های جذب سطحی و تبادل یونی دارای جذب بیشتری در مقایسه با Zn-Al LDH که تنها شواهدی از مکانیسم جذب سطحی را نشان داد، بودند. اما با توجه به متفاوت بودن انرژی پیوند در مکان‌های جذبی متفاوت، در حضور هر سه محلول زمینه (نیترات پتاسیم ۰/۰۳ مولار، اسید اگزالیک ۱/۲۵ میلی‌مولار و اسید سیتریک ۱/۲۵ میلی‌مولار)، LDHs سه تایی درصد واجذب B کمتری نشان دادند. کوچک بودن مقادیر واجذب به ویژه در LDHs سه تایی احتمالا دلیلی بر رهاسازی کند آنیون B در این ترکیبات بود. هرچند به منظور اظهار نظر قطعی‌تر، انجام مطالعات سینتیک واجذب مفید و قابل پیشنهاد است. برخلاف B، نوع LDH تاثیر قابل توجهی بر رهاسازی کاتیون‌های ساختاری Zn و Mn نشان نداد. صرف‌نظر از میزان رهاسازی این کاتیون‌ها، حضور آن‌ها در عصاره‌های واجذب خاکی از ناپایداری LDHs مورد مطالعه در شرایط شبیه‌سازی شده محلول خاک و در نتیجه وقوع انحلال در بخشی از ساختار این ترکیبات داشت. اگرچه در پژوهش حاضر امکان کمی‌سازی سهم هر یک از مکانیسم‌های موثر در واجذب عناصر وجود نداشت اما با توجه به اهمیت این موضوع، انجام چنین مطالعه‌ای در پژوهش‌های بعدی پیشنهاد می‌شود. موثر بودن نوع محلول زمینه بر درصد واجذب B و همچنین میزان رهاسازی کاتیون‌های Zn و Mn گواه تاثیر دو ویژگی محلول خاک یعنی قدرت یونی و حضور اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم بر شرایط LDH در صورت کاربرد خاکی آن می‌باشد. بنابراین، اگرچه بر اساس این پژوهش به نظر می‌رسد که LDHs مورد مطالعه قادرند به طور همزمان دو و یا سه عنصر غذایی ضروری گیاه را تامین نمایند اما با توجه به تاثیر شرایط خاک بر پایداری LDHs از یک سو و کندرها بودن خروج این عناصر و عدم آگاهی از مناسب بودن تامین این عناصر در زمان نیاز گیاه از سوی دیگر، کاربرد این ترکیبات در شرایط واقعی خاک و در حضور گیاه را ضروری می سازد.

منابع

1. Ay, A.N., Zumreoglu-Karan, B., & Temel, A. (2007). Boron removal by hydrotalcite-like, carbonate-free Mg–Al–NO_3-LDH and a rationale on the mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* 98: 1-5. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.08.004.
2. Ay, A.N., Zumreoglu-Karan, B., Temel, A., & Mafra, L. (2011). Layered double hydroxides with interlayer borate anions: A critical evaluation of synthesis methodology and pH-independent orientations in nano-galleries. *Appllied Clay Science* 51: 308-316. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.015.
3. Azimzadeh, Y., Najafi, N., Reyhanitabar, A., Oustan, S., & Khataee, A. (2021). Effects of phosphate loaded LDH-biochar/hydrochar on maize dry matter and P uptake in a calcareous soil. *Archives of Agronomy and Soil Science 67*(12): 1649-1664. https://doi.org/10.1080/03650340.2020.1802012.
4. Benício, L.P.F., Constantino, V.R.L., Pinto, F.G., Vergütz, L., Tronto, J., & Da Costa, L.M. (2017). Layered double hydroxides: new technology in phosphate fertilizers based on nanostructured materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering 5*(1): 399–409. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01784.
5. Bharali, D., & Deca, R.C. (2017). Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 525: 64-76. http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.060.
6. Cao, Y., & Guo Q. (2013). Boron removal from water using takovite: adsorption vs. anion exchange. *Advanced Materials Research* 781-784: 2150-2156. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.2150.
7. Castro, G.F., Ferreira, J.A., Eulálio, D., de Souza, S.J., Novais, S.V., Novais, R.F., Pinto, F.G., & Tronto, J. (2018). Layered double hydroxides: matrices for storage and source of boron for plant growth. *Clay Minerals 53*(01):1-27. https://doi.org/10.1180/clm.2018.6.
8. Cheng, X., Huang, X., Wang, X., Zhao, B., Chen, A., & Sun, D. (2009). Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc–aluminum layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials* 169: 958–964. http://doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.052.
9. Chitrakar, R., Tezuka, S., Hosokawa, J., Makita, Y., Sonoda, A., Ooi, K., & Hirotsu, T. (2010). Uptake properties of phosphate on a novel Zr-modified Mg-Fe-LDH(CO_3). *Journal of colloid and interface science* 349: 314-320. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.068.
10. Delazare, T., Ferreira, L.P., Ribeiro, N.F.P., Souza, M.M.V.M., Campos, J.C., & Yokoyama, L. (2014). Removal of boron from oilfield wastewater via adsorption with synthetic layered double hydroxides. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 49: 923-932. http://doi.org/10.1080/10934529.2014.893792.
11. Essington, M.E. (2004). Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach, 1st ed. CRC Press, Boca Raton,

FL.
12. Everaert, M., Warrinnier, R., Baken, S., Gustafsson, J.P., De Vos, D.E., & Smolders, E. (2016). Phosphate exchanged Mg-Al layered double hydroxides: a new slow release phosphate fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering 4*(8): 4280–4287. http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00778.
13. Ferreira, O.P., Moraes, S.G., Duran, N., Cornejo, L., & Alves, O.L. (2006). Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds. *Chemosphere* 62: 80-88. http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.009.
14. Gao, Z., Xie, S., Zhang, B., Qiu, X., & Chen, F. (2017). Ultrathin Mg-Al layered double hydroxide prepared by ionothermal synthesis in a deep eutectic solvent for highly effective boron removal. *Chemical Engineering Journal* 319: 108-118. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.002.
15. Goh, K.-H., Lim, T.T., & Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research* 42: 1343-1368. http://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043.
16. Goh, K.H., Lim, T.T., Banas, A., & Dong, Z. (2010). Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 179: 818–827. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.077.
17. Guo, Q., Zhang, Y., Cao, Y., Wang, Y., & Yan, W. (2013). Boron sorption from aqueous solution by hydrotalcite and its preliminary application in geothermal water deboronation. *Environmental Science and Pollution Research* 20: 8210-8219. https://doi.org/10.1007/s11356-013-1796-5.
18. Halajnia, A., Oustan, S., Najafi, N., Khataee, A.R., & Lakzian, A. (2016). Effects of Mg-Al layered double hydroxide on nitrate leaching and nitrogen uptake by maize in a calcareous soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 47: 1162–1175. http://doi.org/10.1080/00103624.2016.1165825.
19. Hatami, H., Fotovat, A., & Halajnia, A. (2018). Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution. *Applied Clay Science* 152: 333–341. http://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.032.
20. Hatami, H., Fotovat, A., & Halajnia, A. (2020). Adsorption of Boron from a Simulated Soil Solution Using Zn–Al and Mn-Doped Zn–Al Layered Double Hydroxides. *Colloid Journal 82*(6): 735–745. http://doi.org/10.1134/S1061933X20060058.
21. Hatami, H., Fotovat, A., & Halajnia, A. (2021). Availability and Uptake of Phosphorus and Zinc by Maize in the Presence of Phosphate-Containing Zn-Al-LDH in a Calcareous Soil. *Eurasian Soil Science 54*(3): 431–440. http://doi.org/10.1134/S1064229321030066.
22. Inayat, A., Klumpp, M., & Schwieger, W. (2011). The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. *Applied Clay Science* 51: 452–459. http://doi.org/10.1016/j.clay.2011.01.008.
23. Jiang, J.-Q., Xu, Y., Quill, K., Simon, J., & Shettle, K. (2007). Laboratory Study of Boron Removal by Mg/Al Double-Layered Hydroxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46: 4577-4583.
24. Kameda, T., Oba, J., & Yoshioka, T. (2015). New treatment method for boron in aqueous solutions using Mg–Al layered double hydroxide: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 293: 54–63. http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.015.
25. López-Rayo, S., Imran, A., Hansen, H.C.B., Schjoerring, J., & Magid, J. (2017). Layered double hydroxides: potential release-on-demand fertilizers for plant zinc nutrition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry 65*(40): 8779–8789. http://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02604.
26. Novillo, C., Guaya, D., Allen-Perkins Avenqiudaño, A., Armijos, C., Cortina, J.L., & Cota, I. (2014). Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. *Fuel* 138: 72–79. http://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.010.
27. Shafigh, M., Hamidpour, M., & Furrer, G. (2019). Zinc release from Zn-Mg-Fe(III)-LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: The effects of low molecular weight organic acids. *Applied Clay Science* 170: 135–142. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.016.
28. Songkhum, P., Wuttikhun, T., Chanlek, N., Khemthong, P., & Laohhasurayotin, K. (2018). Controlled release studies of boron and zinc from layered double hydroxides as the micronutrient hosts for agricultural application. *Applied Clay Science* 152: 311-322. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.028.
29. Woo, M.A., Kim, T.W., Paek, M., Ha, H., Choy, J., & Hwang, S. (2011). Phosphate-intercalated Ca–Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate. *Journal of Solid State Chemistry* 184: 171-176. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.11.003.
30. Zhang, H., & Selim, H.M. (2005). Kinetics of arsenate adsorption–desorption in soils. *Environmental Science & Technology* 39: 6101–6108. https://doi.org/10.1021/es050334u.